

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-125674

(43)公開日 平成10年(1998)5月15日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 L 21/316
C 23 C 16/42
16/50
H 01 L 21/31
21/314

識別記号

F I
H 01 L 21/316
C 23 C 16/42
16/50
H 01 L 21/31
21/314

M
C
M

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-278460

(22)出願日 平成9年(1997)10月13日

(31)優先権主張番号 45259/1996

(32)優先日 1996年10月11日

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 591044131

エルジイ・セミコン・カンパニイ・リミテッド
大韓民国 チュングチエオングード チ
エオンジューシ・ヒュンダクーク・ヒヤン
ギエオンドン・1

(72)発明者 ジン・ウン・パク

大韓民国・チュンチョンブクード・チョン
ズーシ・フンズクーク・ボンメンードン・
353-5・クムスン アパートメント ア
-902

(74)代理人 弁理士 山川 政樹

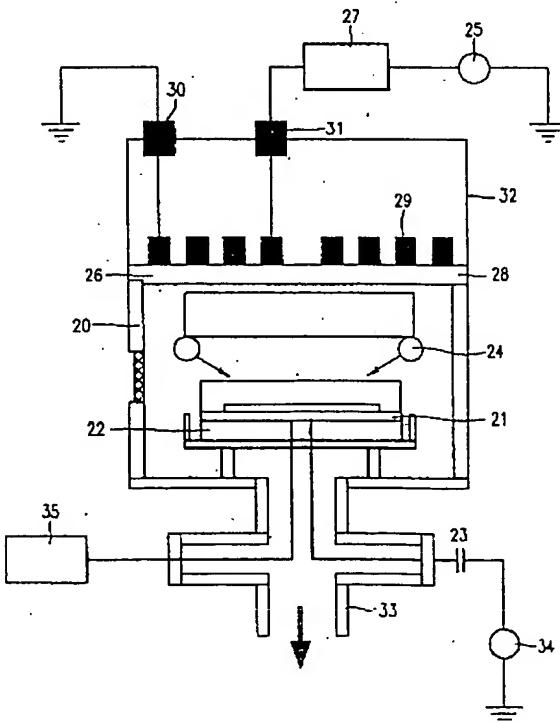
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低誘電率の絶縁膜製造方法

(57)【要約】

【課題】 金属層間絶縁膜としての使用に適するよう
した低誘電率の絶縁膜を提供すること。

【解決手段】 本発明は、二重周波数プラズマ反応炉に
フッ素と炭素の含有された第1ソースガスと、シリコン
酸化膜を含んだ第2ソースガスを供給して、前記反応炉
に配置した基板上にフルオルカーボン/シリコン酸化膜
を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】二重周波数プラズマ反応炉に、フッ素と炭素の含有された第1ソースガスと、シリコン酸化膜を含んだ第2ソースガスを供給して、前記反応炉に配置した基板上にフルオロカーボン/シリコン酸化膜を形成させることを特徴とする低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項2】前記第1ソースガスは過フルオロベンゼンを含むことを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項3】第2ソースガスはヘキサメチルジシロクサンHMD₂Oを含むことを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項4】前記第1ソースガスの流速率は12.6 SCCMであり、前記第2ソースガスの流速率は1.4 SCCMであることを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項5】前記第1ソースガスの流速率と前記第2ソースガスの流速率との和に対して前記第2ソースガスの流速率を0.01～0.99の比率とすることを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項6】前記フルオロカーボン/シリコン酸化膜の形成時、前記反応炉内の基板の温度は60℃～350℃、前記基板のバイアス電圧は-50V～-400Vであることを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項7】前記基板はシリコン、金属、セラミック、ガラス、ポリマー及び塩化カリウムなどのうちいずれか一つを選択して形成されたことを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【請求項8】前記反応炉の圧力は50～200×10⁻³ torrの範囲であることを特徴とする請求項1記載の低誘電率の絶縁膜製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜製造方法に係り、特に金属層間絶縁膜としての使用に適するようになしたプラズマCVDによる低誘電率の絶縁膜製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、金属層間絶縁膜として用いられる薄膜は、誘電率を低くすると、小さいサイズのデバイスで動作速度を増加させることができ、且つクロストークを減少させることができ、これによりパワー消費も少なくすることができる。このように金属層間絶縁膜の誘電率を低くすることによる長所を生かすために、金属層間絶縁膜の誘電率を低下させる様々な方法が提案されている。

【0003】従来のシリコン酸化膜SiO₂を使用した金属層間絶縁膜(ILD)の誘電率は約4である。しかし、シリコン酸化膜SiO₂を使用した金属層間絶縁膜

10

20

30

40

50

は、湿気があると、誘電率が1.0に高くなることもあるという短所がある。従来の一例の低誘電率の絶縁膜はフッ素が含有したシリコン酸化膜である。このフッ素

(F)が含有したシリコン酸化膜(F_xSiO_y)の誘電率は3～3.7である。米国特許第5,334,552において、Homaは200℃より高くなない温度で、厚さ2～3.5μmのフッ素が含有したシリコン酸化膜(F_xSiO_y)を含む多層連結構造の絶縁膜製造方法を発表した。米国特許第5,429,995で、Nishiyamaはシリコンと酸素とフッ素からなるソースガスを用いてプラズマCVD法によって堆積して低誘電率と低吸収性を有する、フッ素が含有したシリコン酸化膜の製造方法を発表した。

【0004】従来の低誘電率の絶縁膜の他の例は、分極率の低い分子構造である低極性分子構造をもった有機ポリマーである。この低極性分子構造をもった有機ポリマーは低誘電率を有し、スピンドルコーティングされたポリイミドは3～3.7の誘電率を有する。例えば、米国特許第5,428,102には一連の高い温度、低誘電率の芳香性ポリイミドが開発されたことが記載されている。有機ポリマーの使用において重要な難点の一つは温度の安定性である。

【0005】有機ポリマーを使用した工程で、CVDタングステンは約450℃で堆積し、熱処理は約400℃で行われるが、大部分の有機ポリマーは極めて高い温度には耐えられない。様々な有機ポリマーのうちポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のようなフルオロポリマーは一番低い誘電率を有する。例えば、非晶質テフロンの誘電率は1.9である。しかし、接着性と温度の安定性が低く、且つ製造に難しさが伴うので、微少電子工学への使用には不適である。

【0006】従来の別の例は水素化非晶質カーボン膜(a-C:H)と、フッ素化非晶質カーボン膜(a-C:F)である。水素化非晶質カーボン膜(a-C:H)は炭化水素ガスを注入してプラズマで堆積したものであって、互いによく交差結合して高い電気抵抗性と優秀な温度安定性を備えており、製造も容易である。フッ素化非晶質カーボン膜(a-C:F)は、EndoとTatsuumi(1995)によって、J. Appl. Phys. 78(2), 1995, pp1370に提案されたものであるが、ULSI多層連結構造であって、低い誘電率をもった層間絶縁膜として互いに交差結合し、PTFEのような構造を備えている。

【0007】フッ素化非晶質カーボン(a-C:F)は、13.56MHzの周波数を有する高周波平行板の放電反応炉で9.4%のCF₄ガスと6%のCH₄からなるソースガスを用いて制作すると2.1の誘電率を有する。しかし、フッ素化非晶質カーボン(a-C:F)膜はこのとき高い応力を受ける。一方、水素化非晶質カーボン(a-C:H)膜は厚さ10nmの接着層が要求さ

れ、300°Cで熱処理するときに75%減少する現象が現れる。そして、1MW/cmで 10^{-7} A/cm²のリーク電流が発生し、フッ化物によって 10^{-8} の圧力を受けるという短所が生じる。

【0008】また、従来の別の例として、非晶質フルオロカーボン膜(a-fluorocarbon)を説明する。金属層間絶縁膜として用いられる非晶質フルオロカーボン膜は、米国特許第5,302,420に発表された。この非晶質フルオロカーボン膜は、誘電率が2.5であり、少なくとも350°Cの温度では安定性を有し、プラズマCVD法で重合して制作される。そして、非晶質フルオロカーボン膜は、10~180mTorrの圧力と-50~-700Vのセルフバイアス電圧の下で非対称的な電極の反応炉で厚さ0.05~5μm程度に堆積される。非晶質フルオロカーボン膜の硬度と温度の安定性は堆積過程の間の高いイオン衝突によって決定される。

【0009】従来の別の例はプラズマ重合フルオロポリマーである。まず、米国特許第4,938,995に記載されたプラズマ重合フルオロポリマー膜は、ソース単量体として酸素を含有したフルオロポリマーを用いて製造され、2.3~3.3の範囲の低誘電率を有する。さらに、従来の別の例の低誘電率の絶縁膜は、米国特許第5,462,784に記載されたフルオロ化ダイアモンド類のカーボン(fluorinated diamond-like carbon)膜である。前記特許は、フルオロ化ダイアモンド類のカーボン膜が形成される表面記録デバイス用の改善した低抵抗保護膜を開示している。前記プラズマ重合フルオロポリマー膜は、プラズマCVD法で C_6F_6 や C_6HF_5 のような分子を有するフルオロ化された炭化水素をネガティブバイアスが加えられた基板に堆積する。

【0010】従来の低誘電率の絶縁膜は、次のような問題点がある。第1に、従来の低誘電率の絶縁膜は350°C以上の温度では安定性が無い。第2に、高いイオン衝突によって膜を堆積するので、膜内部が激しい応力を受ける。従って、デバイスの製造に適しない。例えば、フルオロカーボン膜の半分は20~700°Cの温度で得られるが、 CF_3 , CF_2 , CF , そして $C-CF_x$ 結合から構成された前記フルオロカーボン膜は約200°C以下の温度では安定するが、この温度を超えると結合が熱分解して不安定である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる問題点を解決するためのもので、その目的は金属層間絶縁膜としての使用に適するようにした低誘電率の絶縁膜を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の低誘電率の絶縁膜は、二重周波数高密度プラズマ(Dual frequency high density plasma)反応炉にフッ素と炭素が含有した第1ソースガスと、シリコン

酸化物を含んだ第2ソースガスを供給して、前記反応炉に配置した基板上にフルオロカーボン/シリコン酸化膜を形成することを特徴とする。本発明の低誘電率の絶縁膜は、フルオロカーボン/シリコン酸化膜であって、少なくとも450°Cでも熱的に安定しており、2~4の低誘電率を有し、二重周波数高密度プラズマによって堆積させたので、低い膜の応力を有する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明実施形態による低誘電率の絶縁膜製造方法を説明する。まず、図1に示すように、シリコンと金属とセラミックとポリマーのように熱的に安定した物質や、塩化カリウム、水晶、ガラスのような物質のうちのいずれか一つで形成された基板を二重周波数プラズマ反応炉内に入れる。基板は二重周波数プラズマ反応炉への挿入前に化学的に洗浄する。反応炉には15SCCM(Standard Cubic Centimeters per Minute)のアルゴンガスが供給され、反応炉の圧力は50mTorrに固定する。その後、下部電極のRF変調器を動作させてバイアス電圧が-300Vになるまで電圧を増加させる。このとき、反応炉は10分間動作させて基板の表面を完全に浄化する。次に、RF変調器の動作を止め、反応炉を真空ポンプによって基本圧力に引く。

【0014】反応炉はステンレススチールで構成された真空室20であり、ほぼ完全に真空状態である。そして、反応炉の内部にはステンレススチールから作られた基板支持台21がある。この基板支持台21の温度はヒータ22によって保たれる。ヒータ22は温度調節器35によって調節される。基板支持台21は第2RF変調器34を介して10~100KHzの多様な低周波数の供給を受けるが、この低周波数はブロッキングキャパシタ23の低インピーダンスを通って基板支持台1に供給される。ソースガスは基板支持台21上側に配置された還状の分配器24を通って反応炉に分配される。

【0015】そして、L形結合のネットワーク27を通じて第1RF変調器の13.56MHzの周波数が上板26に供給される。この上板26は2つの耐熱ガラス板または水晶ガラス板で構成されている。全体の厚さは3/4~1インチ程度である。この2つのガラス板の間に銅板からなり、中心部から放射状に周辺部に向かって延びるファラデー防御板28が配置されている。このファラデー防御板28は、RFの電気場を遮断し、磁気場のみを透過させることにより、電気場によるプラズマの内部の電圧の上昇を防止し、堆積された薄膜への汚染物の付着を減少させる。さらに、通過した磁気場が反応器内に発生した電子を捕獲することにより電子の消滅を防止し、高電子密度の維持、及び低圧での迂遠点を可能にする役割を果たす。上板26上に4ターンのアンテナ29があり、これが冷却水の入った第1銅管30と第2銅管31が電気的に連結されている。第1銅管30が接地さ

れ、第1RF変調器25は第2銅管31に高周波数を供給する。

【0016】そして、アンテナ29は遮蔽箱32によって囲まれており、ソースガスは分配器24を通って真空室20に供給される。真空室20にターボ分子ポンプまたは拡散ポンプのような機械的ポンプ結合と高い真空ポンプによって基本的な圧力が加えられる。次に、アルゴンガスArと酸素O₂を1:1の比率で真空室20に注入して各流速率を10SCCM (Standard cubic Centimeter per Minute)に固定させる。この時の基板の温度は温度調節器35によって所望の温度に固定されるが、この基板の温度は60°C~350°Cのいずれにも可能である。温度が安定した後、ソースガスの流速率(flow rate)は所望のレベルに調整される。

【0017】ここで、フルオロカーボンのソースガスは過フルオロベンゼン(C₆F₆: perfluorobenzene)であり、SiO₂のソースガスはヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)である。前記2つのソースガスの流速率は目的とする誘電率と膜の応力のような性質に依存するが、HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)の流速率は0.01~0.99の間のいずれか一つの値を有する。本実施形態のソースガスである過フルオロベンゼンの流速は12.6 SCCMに固定させ、HMDSOの流速は1.4 SCCMに固定させる。2つのソースガスの流速が安定した後、反応炉の圧力は圧力調節器を使用して200mTorrに固定される。前記2つのソースガスは常温で液体状態なので、好ましい圧力を得るために液体ヒータとメータバルブまたは流れ制御器で構成された流速分配システムを使用する。

【0018】圧力が安定した後に反応炉の第1RF変調器25で13.56MHzの周波数を上部電極に加える。そのときのエネルギーは300Wに調整する。そして、この時、基板上に基板バイアス電圧を発生させるために、第2高周波変調器34で100MHzの周波数を下部電極に供給する。この時、下部電極へ加えるエネルギーは、周波数変調ブロッキングフィルタを備えたオシロスコープやdc電圧メータで測定し、下部電極部dcバイアス電圧が-200Vを指すまで調節される。このとき、下部電極に加えられたdcバイアス電圧を適切に調節するためのオシロスコープによるバイアス電圧の測定範囲は、-50~-400Vの多様な値をもつことができ、且つこの時の反応炉の総圧力は50~200mTorrの値をもつ。堆積時間は下部電極でdcバイアス電圧が-200Vとなった時から測り始めて所望の時間が過ぎた後、第1RF変調器25と第2RF変調器34を止める。反応炉を閉じる前に基本圧力に合する。

【0019】このような方法によって本発明のフルオロカーボン/シリコン酸化膜の低誘電率の絶縁膜が基板上に形成される。前記フルオロカーボン/シリコン酸化膜の堆積された基板は移動させるか或いは固定させること

ができる。次に、反応炉から外した基板の誘電率、フィルムの厚さ、赤外線スペクトルなどを測定する。まず、赤外線スペクトルは直径13mmの塩化カリウムディスク上に堆積されたフィルムを2cm⁻¹の解像度の伝送モードを使用して Perkin-Elmer FTIRスペクトロメータで測定する。ここで、信号対雑音比を向上させることにより、各サンプルの平均が50スキャンより高くなるようになる。

【0020】2インチ基板に堆積したフルオロカーボン/シリコン酸化膜の屈折指數と厚さは梢円偏光法を利用したエリプソメータによって測定する。ここで、厚さに関しては表面あらさ計で測定することもできる。尚、膜の誘電率はCVDプロッタで測定し、CVD測定のために金属絶縁シリコン(MIS:metal-insulator-silicon)キャパシタがフルオロカーボン/シリコン酸化膜の堆積されたシリコン基板のスパッタ堆積アルミニウムドット電極によって制作される。そして、キャパシタはプローブステーション上に載せられ、CVD-ブリッジに電線によって連結される。CVDテストは常温で-100~110Vの間で0.5V/secの上昇率で電圧を変動させながら前記MISキャパシタ上において行われる。10倍程度のアルミニウムドットから得られたキャパシタンス値は意味ある統計値を得るために平均化される。このような条件の下で測定した誘電率は2.0~4.0の間の値をもつ。

【0021】そして、本発明のフルオロカーボン/シリコン酸化膜の堆積率は圧力、エネルギー、バイアス電圧、基板の温度などに影響を受ける。このような影響を受けて堆積される本発明の低誘電率の絶縁膜の堆積率は0.5~1.5μm/hr程度である。堆積された膜の熱的安定性はアルゴンガス状態の100mTorrの真空中で熱を受けた基板によって測定する。温度は、初めは350°Cに1時間維持してから常温に冷却する。必要な測定が終わった後、サンプルはさらに次の温度で1時間アニーリングを行う。アニーリング温度は最終熱処理温度が500°Cになるまで時間当たり50°Cだけ増加させる。アニーリングが終わった後、誘電率、膜の厚さ、屈折指數、FTIRスペクトルを測定する。

【0022】この計測時に、フルオロカーボン/シリコン酸化膜の厚さは2%程度減少し、且つ500°C程度の温度が与えられる時、誘電率と屈折指數が初期値の1%内に減少する。しかし、FTIRスペクトルには何の変化も無い。このような過程によって堆積されたフルオロカーボン/シリコン酸化膜の応力はセバスチャン・ストレスゲージ (Sebastian Stress Gage) を使用して測定するが、その応力は堆積前後の基板の屈曲測定に基づいて計算する。フルオロカーボン/シリコン酸化膜は典型的には10⁷~10⁸dyne/cm²範囲の低い凝縮応力下で堆積されるが、好ましくは一般に10⁹dyne/cm²より低い圧力で金属層間絶縁膜を形成するのが好ましい。本実

7
施形態では、フルオロカーボン／シリコン酸化膜の厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ における応力は $4.8 \times 10^8\text{ dyne/cm}^2$ 、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ における応力は $4.0 \times 10^7\text{ dyne/cm}^2$ であり、全て圧縮応力であった。

【0023】図2に示すように、フルオロカーボン／シリコン酸化膜はHMD SOとC₆F₆のソースガスとの和によるHMD SOの多様な成分比で、即ちHMD SO／(HMD SO+C₆F₆)の多様な値で2.0～4.0の間の誘電率値を有することが分かる。図3のデータ図に示すように、フルオロカーボン／シリコン酸化膜の赤外線スペクトルは2つのはっきりした吸収バンドを示す。一つは約 1070 cm^{-1} の波数を表すSiO₂であり、もう一つは約 740 cm^{-1} の波数を表すa-PTFEである。この吸収バンドの大きさはソースガスの比率に依って変化し、2つの吸収バンドはフルオロカーボン／シリコン酸化膜の性質指標を示す。本発明のフルオロカーボン／シリコン酸化膜は金属層間絶縁膜として用いられ、高い温度の安定性と低抵抗性と低誘電率が要求されるコーティング物質として使われる他の絶縁膜にも適用することができる。

【0024】

【発明の効果】上述した本発明の製造方法によって得られる絶縁膜は、2～4の低誘電率を有し、少なくとも450℃程度の高い温度で安定性があり、低抵抗性の性質を有し、かつ受ける応力が少なく、デバイスが高速で動作することができ、且つ少ないクロストークを有するので電力損失を低くすることができ、金属層間膜として最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の絶縁膜形成のための構成図。

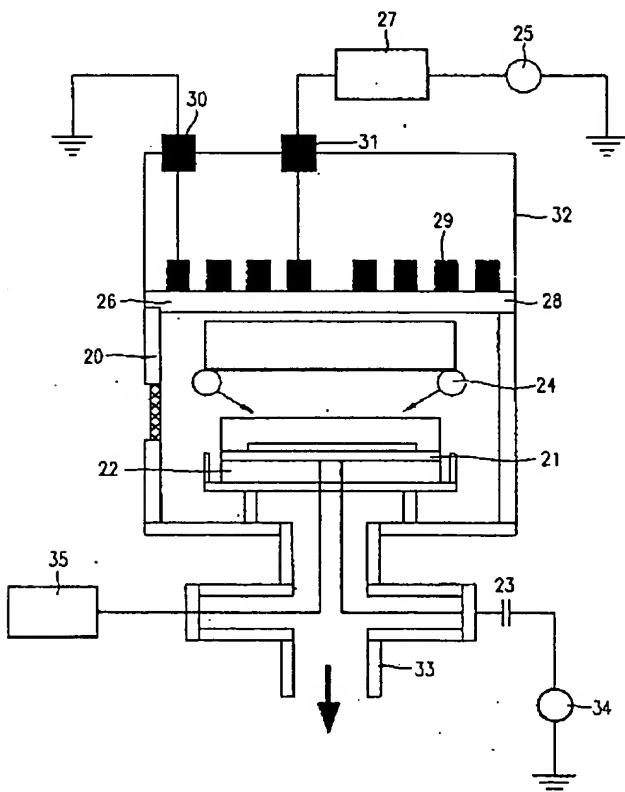
【図2】 本発明によって制作された低誘電率の絶縁膜の誘電率を表すデータ図。

【図3】 本発明の低誘電率の絶縁膜の波長による吸収係数を表すデータ図。

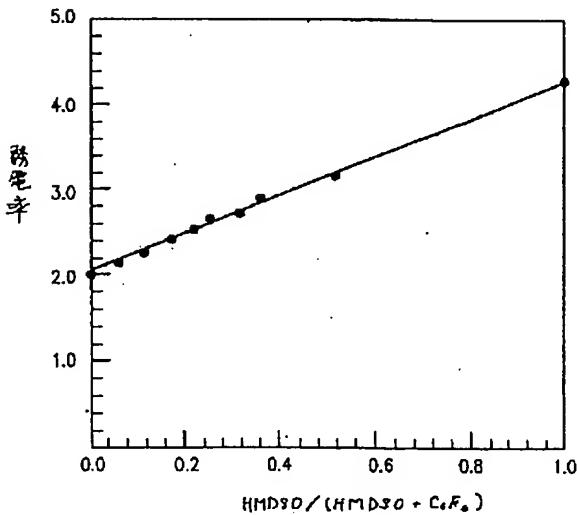
【符号の説明】

20 真空室、 21 基板支持台、 22 ヒータ、
23 ブロッキングキャパシタ、 24 分配器、
25 第1RF変調器、 26 上板、 27 ネットワーク、
28 ファラデー防御板、 29 アンテナ、
30 第1銅管、 31 第2銅管、 32 遮蔽箱、
20 33 真空カップリング、 34 第2RF変調器、
器、 35 温度調節器（センサーヒータ）

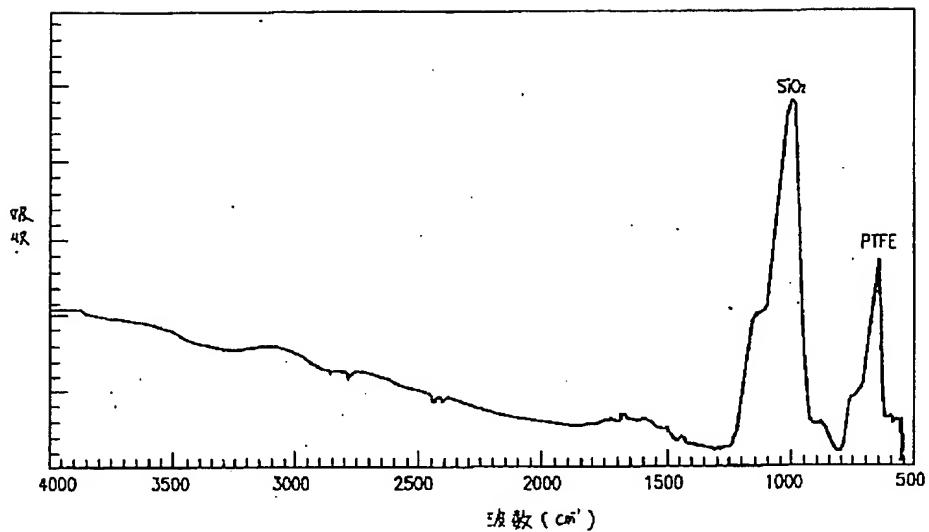
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 ヨン・ヒ・リ

アメリカ合衆国 08003 ニュージャージ
ー州・チェリー ヒル・アブレイ ドライ
ブ・114

(72) 発明者 ドン・スン・キム

アメリカ合衆国 08003 ニュージャージ
ー州・チェリー ヒル・クーパー ランデ
ィング アール1 ナンバーイ・38-
606